

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|  |   |  |
|--|---|--|
| <b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b><br><b>H01M 4/62, 4/50, 6/06</b>   | <b>A1</b>   | <b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/15987</b><br><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. April 1998 (16.04.98)</b> |
| <b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/05334<br><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 29. September 1997 (29.09.97)<br><b>(30) Prioritätsdaten:</b><br>196 41 970.0 10. Oktober 1996 (10.10.96) DE<br>197 28 614.3 4. Juli 1997 (04.07.97) DE<br><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).<br><b>(72) Erfinder; und</b><br><b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> HILARIUS, Volker [DE/DE]; Krankenhausstrasse 14b, D-64823 Groß-Umstadt (DE). PFAFF, Gerhard [DE/DE]; Trautenauer Strasse 41, D-64839 Münster (DE). GLAUSCH, Ralf [DE/DE]; Reuterallee 10, D-64297 Darmstadt (DE). RAHNER, Dietmar [DE/DE]; Paradiesstrasse 4, D-01217 Dresden (DE). PLIETH, Waldfried [DE/DE]; Zschonerblick 20, D-01462 Ockerwitz (DE). KLOSS, Matthias [DE/DE]; Volktersdorfer Strasse 14, D-01129 Dresden (DE).<br><b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> MERCK PATENT GMBH; Postfach, D-64271 Darmstadt (DE).   | <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).<br><br><b>Veröffentlicht</b><br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> |  |
| <b>(54) Title: MODIFIED ELECTRODE MATERIAL AND ITS USE</b><br><b>(54) Bezeichnung: MODIFIZIERTES ELEKTRODENMATERIAL UND DESSEN VERWENDUNG</b><br><b>(57) Abstract</b><br>The invention relates to novel manganese dioxide electrodes containing modified, electrochemically active manganese dioxide, a method for their production and their use in primary electrochemical cells. The manganese dioxide electrode contains coated or uncoated inorganic particles, in which the carrier particles consist of a material chosen from the group: mica, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> and ZnO.<br><b>(57) Zusammenfassung</b><br>Die Erfindung betrifft neue Mangandioxidelektroden, enthaltend modifiziertes, elektrochemisch aktives Mangandioxid, ein Verfahren zur Herstellung dieser neuen Mangandioxidelektroden, sowie deren Verwendung in primären elektrochemischen Zellen. Die Mangandioxidelektrode enthält beschichtete oder unbeschichtete anorganische Partikel, wobei die Trägerpartikel aus einem Material ausgewählt aus der Gruppe Glimmer, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> und ZnO bestehen. |   |  |

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                              |    |                                      |    |  |    |                                   |
|----|------------------------------|----|--------------------------------------|----|--|----|-----------------------------------|
| AL | Albanien                     | ES | Spanien                              | LS | Lesotho  | SI | Slowenien                         |
| AM | Armenien                     | FI | Finnland                             | LT | Litauen  | SK | Slowakei                          |
| AT | Österreich                   | FR | Frankreich                           | LU | Luxemburg  | SN | Senegal                           |
| AU | Australien                   | GA | Gabun                                | LV | Lettland   | SZ | Swasiland                         |
| AZ | Aserbaidshan                 | GB | Vereinigtes Königreich               | MC | Monaco   | TD | Tschad                            |
| BA | Bosnien-Herzegowina          | GE | Georgien                             | MD | Republik Moldau                                    | TG | Togo                              |
| BB | Barbados                     | GH | Ghana                                | MG | Madagaskar   | TJ | Tadschikistan                     |
| BE | Belgien                      | GN | Guinea                               | MK | Die ehemalige jugoslawische<br>Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan                      |
| BF | Burkina Faso                 | GR | Griechenland                         | ML | Mali   | TR | Türkei                            |
| BG | Bulgarien                    | HU | Ungarn                               | MN | Mongolei   | TT | Trinidad und Tobago               |
| BJ | Benin                        | IE | Irland                               | MR | Mauretanien  | UA | Ukraine                           |
| BR | Brasilien                    | IL | Israel                               | MW | Malawi   | UG | Uganda                            |
| BY | Belarus                      | IS | Island                               | MX | Mexiko   | US | Vereinigte Staaten von<br>Amerika |
| CA | Kanada                       | IT | Italien                              | NE | Niger  | UZ | Usbekistan                        |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan                                | NL | Niederlande  | VN | Vietnam                           |
| CG | Kongo                        | KE | Kenia                                | NO | Norwegen   | YU | Jugoslawien                       |
| CH | Schweiz                      | KG | Kirgisistan                          | NZ | Neuseeland   | ZW | Zimbabwe                          |
| CI | Côte d'Ivoire                | KP | Demokratische Volksrepublik<br>Korea | PL | Polen  |    |                                   |
| CM | Kamerun                      | KR | Republik Korea                       | PT | Portugal   |    |                                   |
| CN | China                        | KZ | Kasachstan                           | RO | Rumänien   |    |                                   |
| CU | Kuba                         | LC | St. Lucia                            | RU | Russische Föderation                               |    |                                   |
| CZ | Tschechische Republik        | LI | Liechtenstein                        | SD | Sudan  |    |                                   |
| DE | Deutschland                  | LK | Sri Lanka                            | SE | Schweden   |    |                                   |
| DK | Dänemark                     | LR | Liberia                              | SG | Singapur   |    |                                   |
| EE | Estland                      |    |                                      |    |  |    |                                   |

## Modifiziertes Elektrodenmaterial und dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft neue Mangandioxidelektroden, enthaltend modifiziertes, elektrochemisch aktives Mangandioxid, ein Verfahren zur Herstellung dieser neuen Mangandioxidelektroden, sowie deren Verwendung in primären elektrochemischen Zellen.

Typische Bestandteile einer alkalischen Primärzelle sind eine aus Mangandioxid bestehende Kathode, eine Anode, vorzugsweise aus Zink, ein alkalischer Elektrolyt und ein elektrolytdurchlässiges Separatormaterial.

Die Zinkelektrode besteht in der Regel aus großoberflächigem Zinkpulver und einem Gelierungsmittel, z. b. Carboxymethylcellulose, als Stabilisator. Bekannt sind aber auch kalt oder heiß mit oder ohne Bindemittel verpreßte oder gesinterte Zinkpulverelektroden. Neben amalgamierten werden vermehrt quecksilberfreie Zinkanoden eingesetzt.

Der alkalische Elektrolyt besteht meistens aus einer wäßrigen Kaliumhydroxidlösung. Es können aber auch Lösungen anderer Hydroxide, wie Natrium- oder Lithiumhydroxidlösungen sowie deren Mischungen sein.

Das zwischen den Elektroden befindliche Separatormaterial hat die Aufgabe, die beiden Elektroden elektronisch zu isolieren.

Als Kathodenmaterial wird häufig ein Elektrolytbraunstein, ein Mangandioxid mit  $\gamma$ -Struktur, verwendet, welcher eine sehr hohe elektrochemische Aktivität besitzt. Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit werden solchen Mangandioxidelektroden üblicherweise Kohle-, Ruß- oder Graphitpartikel zugesetzt. Als Bindemittel kommen organische oder anorganische Zusätze zum Einsatz.

In US-A-5 342 712 werden verlängerte Entladezeiten einer Zelle um 5 bis 15 % bei hohen und bei mittleren Entladeströmen durch Zusatz von Titandioxid mit Anatas-Struktur zur Aktivmasse der Mangandioxidkathode beschrieben. Gleichzeitig weisen entsprechende Zellen

eine um etwa 60 mV erhöhte Zellspannung während der Entladung auf. Bei niedrigen Entladeströmen zeigt sich jedoch ein negativer Effekt. Erklärt wird die Wirkungsweise des Titandioxids dieser Struktur mit einer erhöhten Ionenbeweglichkeit während der Entladung in diesem Material und einer damit verbundenen Verringerung der Polarisierung, was wiederum zu einer längeren Entladezeit führt. Dieser Effekt wird durch Zusatz von Titandioxid mit Rutil-Struktur nach dieser Schrift nicht erzielt.

In US-A-5 532 085 wird der Zusatz von  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  und  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  und Kombinationen dieser Oxide zur Mangandioxidkathode beschrieben. Unter verschiedenen Entladungsbedingungen wurden an Primärzellen durch diese Zusätze bis zu 10 % längere Entladezeiten gemessen.

Diese bekannten Verfahren, die begrenzte Entladezeit primärer elektrochemischer Zellen durch Titandioxidzusatz zu verlängern, weisen jedoch für die großtechnische Verwendung erhebliche Nachteile auf. Wie oben zu US-A-5 342 712 bereits gesagt, lassen sich gute Zellencharakteristiken durch Zusatz von Anatas- $\text{TiO}_2$  nur für hohe und mittlere Entladeströme erzielen. Bei niedrigen Entladeraten läßt sich dieser Effekt nicht nachweisen. Weiterhin sind die angegebenen Verbesserungen nur durch Verwendung hochreiner Titandioxidpartikel erzielbar. Auch sind die in US-A-5 532 085 beschriebenen verlängerten Entladezeiten nicht eindeutig nachvollziehbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, Mangandioxidelektroden zur Verfügung zu stellen, deren Verwendung in galvanischen Elementen, elektrochemischen Zellen, insbesondere in Primärzellen zu Produkten mit verbesserten Eigenschaften führt, insbesondere mit verlängerten Entladezeiten und erhöhten Zellspannungen während der Entladung und zwar sowohl bei hohen Entladeraten als auch bei niedrigen. Aufgabe war es auch, ein preiswertes, einfach durchführbares Verfahren zur Herstellung dieser modifizierten Mangandioxidelektroden zur Verfügung zu stellen.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch Mangandioxidelektroden, die anorganische Partikel enthalten. Bei diesen Partikeln kann es sich sowohl um einfache als auch um beschichtete anorganische Partikel handeln. Als einfache anorganische Partikel kommen insbesondere Glimmerpartikel handeln. Überraschenderweise wurde durch Versu-  
5 che gefunden, daß durch Vermischen des üblicherweise als Kathodenmaterial verwendeten Mangandioxids mit im Handel erhältlichen Glimmerpartikeln ein Ausgangsmaterial zur Herstellung von Mangandioxid-Elektroden gewonnen wird, aus dem Kathoden mit erheb-  
10 lich verbesserten Eigenschaften hergestellt werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch eine Mangandioxidelektrode, welche Glimmer enthält.

Dabei können die allgemein bekannten und im Handel erhältlichen Glimmersorten verwendet werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung wird der Glimmer in gemahlener Form, wobei Glimmerpartikel mit bestimmten Korngrößen vorliegen, eingesetzt. Vorzugsweise werden Glimmerpartikel mit einer Partikel-  
15 gröÙe von 5 - 50 µm verwendet. Im Handel sind beispielsweise verschiedene Glimmer bestimmter Partikelgrößen erhältlich, wie beispielsweise der F-Glimmer (Merck KGaA, Darmstadt) mit einer PartikelgröÙe 5- 25 µm, der M-Glimmer (Merck KGaA, Darmstadt) mit einer KorngröÙe von < 15 µm oder auch der N-Glimmer (Merck KGaA, Darmstadt) mit einer PartikelgröÙe von 10 - 50 µm. Selbstverständlich  
20 können aber auch Glimmer verwendet werden, die vorher nicht einer speziellen Behandlung unterzogen worden sind.

Bei den beschichteten Partikeln kann es sich um solche handeln, deren Trägerpartikel aus einem Material, ausgewählt aus der Gruppe Glimmer, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> und ZnO, bestehen. Ein- oder mehrfache Beschichtungen dieser Partikel können aus dielektrischen und insbe-  
30 sondere aus ferro-, piezo- oder pyroelektrischen Substanzen aufgebaut sein. Solche Beschichtungen können bestehen aus Titanaten, Stannaten, Wolframaten, Niobaten oder Zirkonaten; daneben sind  
35 aber auch Silikatbeschichtungen möglich, je nach Art der ausgewählten Basispartikel. Partikel mit Beschichtungen aus Gemischen dieser

Substanzen sind ebenfalls geeignet. Geeignete anorganische Partikel können auch Beschichtungen besitzen, bestehend aus Metalloxiden aus der Gruppe  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  oder  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und Mischungen aus diesen. Die an sich aus einer Substanz bestehenden einzelnen Beschichtungen können durch Fremddionen dotiert sein, wie beispielsweise durch Fremddionen dotierte  $\text{SnO}_2$ -Beschichtungen.

Das als Basismaterial verwendete Mangandioxid kann in einer Kristallwasser-haltigen Struktur vorliegen.

Die Lösung der oben genannten Aufgabe erfolgt insbesondere durch Mangandioxidelektroden, welche beschichtete anorganische Partikel in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die in der Elektrode enthaltene Menge Mangandioxid, enthalten.

Die Herstellung der Mangandioxidelektroden erfolgt, indem

- a) das Mangandioxidpulver mit einem anorganischen Pulver, bestehend aus einfachen oder ein- oder mehrfach beschichteten anorganischen Partikeln, homogenisiert,
- b) das Gemisch gegebenenfalls mit einem organischen oder anorganischen Bindemittel und einem Leitzusatz (bevorzugt Graphit) vermischt und
- c) das erhaltene Produkt zu einer Elektrode konfektioniert wird.

Dieses Herstellungsverfahren ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Erfindungsgemäße Mangandioxidelektroden können zur Herstellung von galvanischen Elementen, elektrochemischen Zellen, von primären Batterien und hier insbesondere von Knopfzellbatterien verwendet werden.

Überraschenderweise wurde durch Versuche gefunden, daß durch Vermischen des üblicherweise als Kathodenmaterial verwendeten Mangandioxids mit im Handel erhältlichen anorganischen beschichteten Partikeln, sogenannten Perlglanzpigmenten, ein Ausgangsmaterial zur Herstellung von Mangandioxid-Elektroden gewonnen wird,

aus dem Kathoden mit erheblich verbesserten Eigenschaften hergestellt werden können. Bei diesen Pigmenten handelt es sich um anorganische Partikel, welche mit den unterschiedlichsten Substanzen beschichtet sein können.

5

Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, daß durch eine Zugabe von einfachen anorganischen Partikeln, wie z. b. Glimmer, oder anorganischen beschichteten Partikeln Kathoden mit verlängerten Entladezeiten erhalten werden, wenn dem Mangandioxid 0,01 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Mangandioxidmenge, solcher anorganischer Partikel in Form von Glimmer oder von beschichtetem Glimmer-,  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{ZrO}_2$ - oder beschichteten ZnO-Partikeln beigemischt wird. Die jeweils hinzugefügte Menge ist abhängig von der beabsichtigten Verwendung der hergestellten Mangandioxidelektroden. Während bereits das Hinzufügen einer geringfügigen Menge von etwa 0,01 Gew.-% der oben genannten Partikel einen nennenswerten Effekt auf die Entladezeiten von handelsüblichen Batterien ausübt, können Zugaben von bis zu 20 Gew.-% zu Kathodenmaterialien von Knopfzellbatterien sinnvoll sein.

10

15

20

Durch die Modifizierung des Kathodenmaterials mit einfachen anorganischen Partikeln, wie Glimmer, wird eine deutliche Kapazitätserhöhung der elektrochemischen Zelle gegenüber handelsüblichen Zink/Manganoxid-Batterien, deren Kathoden nicht modifiziert sind, erzielt.

25

Insbesondere durch die Modifizierung mit anorganischen beschichteten Partikeln wird eine Kapazitätserhöhung der elektrochemischen Zelle von 10 bis 30 % gegenüber handelsüblichen Zink/Manganoxid-Batterien, deren Kathoden nicht modifiziert sind, erreicht. Eine Kapazitätserhöhung von 30 % ist insbesondere durch die Zugabe von 20 Gew.-% anorganischer beschichteter Partikel zum eingesetzten Mangandioxid zu erzielen.

30

Demnach kann es sinnvoll sein, die zugesetzte Partikelmenge je nach Art der Partikel und der Verwendung der Elektroden zu variieren.

35

Zur Modifizierung des zur Herstellung von Elektroden verwendeten Mangandioxids haben sich als einfache anorganische Partikel im



Handel erhältliche Glimmerpartikel erwiesen, welche bereits oben beschrieben wurden.

Als besonders geeignet zur Modifizierung des zur Herstellung von Elektroden verwendeten Mangandioxids haben sich im Handel erhältliche, beschichtete anorganische Partikel mit Glimmer als Trägermaterial erwiesen. Solche Materialien sind :

- Glimmer beschichtet mit Titandioxid in Anatas- oder Rutil-Modifikation
- Glimmer beschichtet mit  $\text{SiO}_2$  und/oder  $\text{SnO}_2$  und/oder  $\text{TiO}_2$ ,
- Glimmer beschichtet mit Erdalkalititanaten, Alkalititanaten (Mg-, Ca-, Sr-, Ba-titanaten) und/oder Bleititanat
- Glimmer beschichtet mit Stannaten, Wolframaten, Niobaten, oder Zirkonaten
- Glimmer beschichtet mit Metalloxiden ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  oder  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .)
- Glimmer beschichtet mit  $\text{ZrO}_2$
- Glimmer beschichtet mit Mischungen dieser Oxide und Titanate

Geeignet sind zur Modifizierung aber auch solche in gleicher Weise beschichteten, anorganischen Partikel, in denen  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{ZrO}_2$ -Partikel als Trägermaterial dienen. Gute Effekte werden mit Hilfe von partikelförmigen Materialien erzielt, deren Trägermaterialien an sich bereits polarisierbar sind, was aber nicht Voraussetzung ist, da auch mit Materialien, deren Trägerpartikel nicht diese Eigenschaften aufweisen, verbesserte Kapazitäten gemessen werden. Es hat sich jedoch als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die Beschichtungen aus dielektrischen, insbesondere aus ferro-, piezo- oder pyroelektrischen Substanzen bestehen, wie z. B. aus Titanaten, Stannaten, Zirkonaten, Wolframaten, Niobaten oder anderen.

Überraschenderweise wurde in Versuchen gefunden, daß die erfindungsgemäße Verwendung von Partikeln mit Titandioxidbeschichtungen im Gegensatz zu dem in US-A-5 342 712 zu einer erheblichen Kapazitätssteigerung der Versuchszelle führt, unabhängig davon, ob  
5 die Beschichtung eine Anatas- oder eine Rutilstruktur aufweist. Auch hat es sich gezeigt, daß das vorteilhafte Ergebnis erzielt wird, ohne daß hochreine Ausgangssubstanzen zur Modifizierung eingesetzt werden. Gleichmaßen gute Ergebnisse werden erzielt, wenn zur  
10 Modifizierung des Elektrodenmaterials Partikel verwendet werden, deren Oberflächen mit Metalloxiden aus der Gruppe  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{NbO}$  oder mit Gemischen dieser Metalloxide beschichtet sind. Überraschend gute Kapazitätssteigerungen werden durch Zusatz von Partikeln erzielt, deren Oberflächenbeschichtungen mit Fremdionen dotiert sind,  
15 wie z. B.  $\text{SnO}_2$ -Beschichtungen, dotiert mit Antimon.

Zur Herstellung des eigentlichen Kathodenmaterials wird das Mangandioxidpulver mit der gewünschten Menge partikelförmigen Pulvers vermischt und in dem Fachmann bekannter Weise homogenisiert.  
20 Das Homogenisieren kann durch Vermahlen in Kugelmøhlen oder Attritoren erfolgen. Bewährt hat sich bei den durchgeführten Versuchen ein Vermahlen mit Kugelmøhlen für die Dauer von etwa acht Stunden und länger. Das so homogenisierte Produkt kann anschließend mit weiteren Zusätzen vermischt werden, wie z. B. mit organischen oder  
25 anorganischen Bindemitteln und Leitfähigkeitszusätzen. Als organische Bindemittel können hinzugefügt werden PTFE, Latex u. a. dem Fachmann für diesen Zweck bekannte Bindemittel. Als anorganisches Bindemittel kann Portlandzement dienen. Besonders geeignet ist PTFE. Geeignete Leitfähigkeitszusätze sind Ruß, Graphit, Stahlwolle  
30 und andere leitfähige Fasern. Besonders gute Ergebnisse wurden erzielt durch Zugabe von Ruß und Graphit in einer Menge von 4 - 10, insbesondere von etwa 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge.

Anschließend wird das mit allen Zusätzen vermischte Pulver in an  
35 sich bekannter Weise zu Elektroden konfektioniert. Dieses kann durch Verpressen mit sehr hohem Druck zwischen Drahtgeweben, bestehend aus einem inerten Material, wie z. B. Nickel, erfolgen. Ge-

gegebenfalls kann sich hieran eine Behandlung bei erhöhter Temperatur, ein sogenanntes Tempern, anschließen.

5 So hergestellte Elektroden lassen sich in bekannter Weise zur Herstellung von primären galvanischen Zellen verwenden, in denen in Gegenwart eines alkalischen Elektrolyten üblicherweise eine Zink-  
elektrode als Gegenelektrode dient. Es sind aber auch andere Aus-  
gestaltungen entsprechender galvanischer Zellen möglich. So kann  
10 durch verschiedene Zusätze, wie beispielsweise Gelierungsmittel, Silicagel oder andere, die Viskosität des an sich wäßrigen Elektrolyten erhöht werden. Zwischen den Elektroden kann ein geeignetes Poly-  
mergewebe oder -vlies als Trennmateriale angebracht sein und falls  
dieses notwendig sein sollte ein Abstandshalter eingefügt sein. Als  
15 Polymervlies können Materialien, bestehend aus PVA, Polypropylen oder anderen inerten Polymeren, dienen. Abstandshalter, wie sie aus  
im Handel erhältlichen Batterien bekannt sind, können eine gewellte Form besitzen und beispielsweise aus PVC bestehen.

20 Zu Versuchszwecken wurden aus den erfindungsgemäßen Mangandioxidgemischen Elektroden hergestellt, indem nach dem Vermahlen jeweils ein Leitfähigkeitszusatz und ein Bindemittel hinzugefügt wurde. Das so erhaltene Gemisch wurde zwischen zwei Nickeldrahtnetzen zu Kathoden verpreßt.

25 Im folgenden werden Beispiele zur Veranschaulichung und zum leichteren Verständnis der vorliegenden Erfindung gegeben, die an sich aber nicht zur Beschränkung der eigentlichen Erfindung dienen.

### Beispiele

#### 30 Beispiel 1

##### Herstellung einer Vergleichselektrode

35 Zur Herstellung einer Mangandioxid-Elektrode werden 30 mg Mangandioxid (EMD-TRF<sup>®</sup>), 150 mg Graphit (Lonza KS75) und 10 mg PTFE-Pulver im Mörser homogenisiert. Die erhaltene Pulvermischung wird zwischen zwei Nickelnetzen mit einem Druck von 30

kN/cm<sup>2</sup> zu einer Elektrodentablette von 16 mm Durchmesser und einer Dicke von 1.2 mm verpreßt. Zusammen mit einer Zink-Gegenelektrode wird diese Mangandioxidelektrode in eine Knopfzelle der Größe 2032 eingebaut. Als Separatoren dienen je eine Lage Propylenvlies FS 2123WI (Fa. Freudenberg) und Celgard 2500 (Fa. Hoechst). Zusätzlich wird ein PVC-Wellseparator als Abstandshalter verwendet. Als Elektrolyt dient KOH (9 mol/l). Die Entladung der Zelle erfolgt bei einer spezifischen Entladestromdichte von 20 mA/g MnO<sub>2</sub>.

#### 10 Beispiel 2

In einer Kugelmühle werden 9,0 g Mangandioxid (EMD-TRF) und 1,0 g eines Glimmers, beschichtet mit Zinndioxid und Titandioxid, wobei letzteres in Rutilstruktur auskristallisiert ist, für die Dauer von acht Stunden miteinander vermahlen. Der so erhaltene modifizierte Braunstein wird in einem Entladeversuch getestet.

Zu diesem Zweck wird eine Depolarisatormischung hergestellt aus:

33,4 mg modifiziertes Mangandioxid  
150 mg Graphit (Lonza KS75)  
10 mg PTFE-Pulver

Diese Mischung wird im Mörser homogenisiert und zwischen zwei Nickelnetzen bei einem Preßdruck von 30 kN/cm<sup>2</sup> zu einer Elektrodentablette von 16 mm Durchmesser und ca. 1,2 mm Dicke verpreßt. Der Gesamtgehalt der positiven Elektrode an modifiziertem Glimmer beträgt 1,7 % bezogen auf die Masse. Diese Elektrode wird zusammen mit einer Zinkelektrode als Gegenelektrode in eine Knopfzelle der Größe 2032 eingesetzt. Als Separatoren dienen je eine Lage Propylenvlies FS 2123 (Fa. Freudenberg) und Celgard 2500 (Fa. Hoechst). Zusätzlich wird ein PVC-Wellseparator als Abstandshalter verwendet. Als Elektrolyt dient eine KOH-Lösung (9 mol/l). Die spezifische Entladestromdichte beträgt 20 mA/g MnO<sub>2</sub>.

#### 35 Beispiel 3

5 In einer Kugelmühle werden 9,0 g Mangandioxid (EMD-TRF) und 1,0 g Glimmer, welcher mehrfach beschichtet ist mit Titandioxid, Siliciumdioxid und Antimon-dotiertem Zinnoxid (Minattec® 30 CM, Fa. Merck, Darmstadt), für die Dauer von 8 Stunden miteinander vermahlen. Das so erhaltene modifizierte Mangandioxid wird in einem Cyclisierungsversuch getestet.

Zu diesem Zweck wird eine Depolarisatormischung hergestellt aus:

10 33,4 mg modifiziertem Mangandioxid  
150,0 mg Graphit (Lonza KS75)  
10,0 mg PTFE-Pulver

15 Diese Mischung wird in einem Mörser homogenisiert und zwischen zwei Nickelnetzen bei einem Preßdruck von  $30 \text{ kN/cm}^2$  zu einer Elektrodentablette von 16 mm Durchmesser und ca. 1,2 mm Dicke verpreßt. Der Gesamtgehalt der positiven Elektrode an modifiziertem Glimmer beträgt 1,7 % bezogen auf die Masse. Diese Elektrode wird zusammen mit einer Cadmiumelektrode als Gegenelektrode in eine Knopfzelle der Größe 2032 eingesetzt. Als Separatoren dienen je eine Lage Propylenvlies FS 2123WI (Fa. Freudenberg) und Celgard 20 2500 (Fa. Hoechst). Zusätzlich wird ein PVC-Wellseparator als Abstandshalter verwendet. Als Elektrolyt dient eine KOH-Lösung (9 mol/l).

25 Die spezifische Entladestromdichte beträgt  $20 \text{ mA/g MnO}_2$ .

#### Beispiel 4

30 Analog Beispiel 2 jedoch wurde zur Modifizierung des Mangandioxids ein Glimmer, beschichtet mit Titandioxid in Anatasstruktur, verwendet.

**Tabelle 1:** Ergebnisse der Entladeversuche in Abhängigkeit von der Entladeschlußspannung

| Versuch Nr. | Entladezeit [h] |       |       |
|-------------|-----------------|-------|-------|
|             | 1.0 V           | 0.9 V | 0.8 V |
| 1           | 9.5             | 11.8  | 12.8  |
| 2           | 11.7            | 13.2  | 15.7  |
| 3           | 10.2            | 12.4  | 13.7  |
| 4           | 10.9            | 13.4  | 16.4  |

Durch Zusatz von Titandioxid-beschichteten Trägermaterialien zur Mangandioxid-Aktivmasse hat sich die Entladezeit gegenüber der Vergleichszelle in Abhängigkeit von der Entladeschlußspannung um 7 bis 23 % verlängert.

**Tabelle 2:** Entladeversuche mit einer Entladestromdichte von 100 mA/g MnO<sub>2</sub>

| Versuch Nr. | Entladezeit [h] |       |       |
|-------------|-----------------|-------|-------|
|             | 1.0 V           | 0.9 V | 0.8 V |
| 1           | 2.03            | 2.14  | 2.24  |
| 2           | -               | -     | -     |
| 3           | 2.07            | 2.20  | 2.24  |
| 4           | 2.10            | 2.24  | 3.05  |

Beispiele 5 bis 7:

Hergestellt wird eine alkalische Rundzelle nach einer Standardtechnologie, wie sie in der Massenproduktion dieser Batterien üblich ist.

Als Beispiel werden folgende Baugrößen ausgewählt: Baugröße "C" oder IEC LR14 und Baugröße "AA" oder IEC LR6. Für die Herstellung dieser Batterien werden verwendet:

- 5 - eine konventionelle quecksilberfreie Zinkelektrode als Anode (< 50 ppm Hg) (Gel-Elektrode) hergestellt aus quecksilberfreiem Zinkpulver und Polyacrylat
- eine KOH Elektrolytlösung (7 bis 9 molar) mit produktionsüblichen Zusätzen,
- 10 - eine konventionelle elektrolytdurchlässige Separatormembran (gleiches Material wie in Beispiel 1)
- und eine Mangandioxidelektrode bestehend aus 90 % elektrolytisch hergestelltem Mangandioxid (EMD), 8 % Graphitpulver und 2 % PTFE als Binder. Zur Herstellung dieser Elektrode werden die pulverförmigen Ausgangsmaterialien gemischt, granuliert und zu einem hohlzylindrischen Kathodenformkörper verpreßt. Dieser Formkörper wird
- 15 zusammen mit den anderen Komponenten zu einer Zelle zusammengesetzt. Dabei betragen Abmessungen der Kathodenformkörper für Baugröße AA :  
Höhe 11 mm
- 20 - Wandstärke 2,2 mm  
Außendurchmesser 12,2 mm ,  
von denen 4 Formkörper in entsprechend dimensionierte vernickelten Stahlcontainer eingesetzt werden.
- 25 Zur Herstellung von Zellen der Baugröße "C" werden entsprechende Kathodenformkörper mit den Abmessungen:  
Höhe 11 mm  
Wandstärke 3,8 mm  
Außendurchmesser 24 mm hergestellt, von denen 4 Formkörper
- 30 pro Zelle eingebaut werden.

Beispiel 5 : (Referenz)

Die Zelle wird wie oben beschrieben, zusammengebaut.

**Beispiel 6:**

Die Mangandioxidelektrode der Zelle enthält neben den bereits beschriebenen Bestandteilen zusätzlich noch a) 0,1 oder b) 0,2 oder c) 0,5 % eines mit Titandioxid in Anatasstruktur beschichteten Glimmerpulvers.

**Beispiel 7:**

Die Mangandioxidelektrode enthält neben den im Beispiel 5 beschriebenen Komponenten noch a) 0,1 oder b) 0,2 oder c) 0,5 % eines mit  $\text{SnO}_2$  und Titandioxid in Rutilmodifikation beschichteten Glimmerpulvers.

Die frisch hergestellten Zellen werden nach IEC und ANSI Standardbedingungen gemessen.



Tabelle 3

|    |                 |   |         |                                  |                                     |
|----|-----------------|---|---------|----------------------------------|-------------------------------------|
|    | Beispiel<br>Nr. | Zusatz  | Bauform | Meßbe-<br>dingungen              | erreichte<br>Batterie-<br>kapazität |
| 5  | 5               |   | AA      | 3,9 $\Omega$ kont. (0.75 V)      | 1.77 Ah                             |
| 10 | 6a              | 0.2 % Glimmer, beschich-<br>tet mit TiO <sub>2</sub> in Anatas-<br>struktur | AA      | 3,9 $\Omega$ kont. (0.75 V)      | 1.87 Ah                             |
| 15 | 7a              | 0.2 % Glimmer, beschich-<br>tet mit TiO <sub>2</sub> in Rutilstruk-<br>tur  | AA      | 3,9 $\Omega$ kont. (0.75 V)      | 1.80 Ah                             |
| 20 | 5               |   | AA      | 1.8 $\Omega$<br>15s Puls (0,9 V) | 560 Pulse                           |
| 25 | 6a'             | 0.2 % Glimmer, beschich-<br>tet mit TiO <sub>2</sub> in Anatas-<br>struktur | AA      | 1.8 $\Omega$<br>15s Puls (0,9 V) | 597 Pulse                           |
| 30 | 7a'             | 0.2 % Glimmer, beschich-<br>tet mit TiO <sub>2</sub> in Rutilstruk-<br>tur  | AA      | 1.8 $\Omega$<br>15s Puls (0,9 V) | 582 Pulse                           |
| 35 | 5               |   | C       | 2 $\Omega$ ,<br>kont. (0.9 V)    | 8.30 Ah                             |
|    | 6b              | 0.1 % Glimmer, beschich-<br>tet mit TiO <sub>2</sub> in Anatas-<br>struktur | C       | 2 $\Omega$ ,<br>kont. (0.9 V)    | 8.82 Ah                             |
|    | 7b              | 0.1 % Glimmer, beschich-<br>tet mit TiO <sub>2</sub> in Rutilstruk-<br>tur  | C       | 2 $\Omega$ ,<br>kont. (0.9 V)    | 8.66 Ah                             |

| Beispiel<br>Nr. | Zusatz  | Bauform | Meßbe-<br>dingungen           | erreichte<br>Batterie-<br>kapazität |
|-----------------|---|---------|-------------------------------|-------------------------------------|
| 5               |   | C       | 2 $\Omega$ ,<br>kont. (0.9 V) | 8.30 Ah                             |
| 6c              | 0.5 % Glimmer, beschich-<br>tet mit TiO <sub>2</sub> in Anatas-<br>struktur | C       | 2 $\Omega$ ,<br>kont. (0.9 V) | 8.49 Ah                             |
| 7c              | 0.5 % Glimmer, beschich-<br>tet mit TiO <sub>2</sub> in Rutilstruk-<br>tur  | C       | 2 $\Omega$ ,<br>kont. (0.9 V) | 8.45 Ah                             |

#### Beispiel 8

In einer Kugelmühle werden 9.9 g Mangandioxid (EMD-TRF) und 0.1 g Glimmer (F-Glimmer, Fa. Merck KGaA) für die Dauer von acht Stunden miteinander vermahlen. Der so erhaltene modifizierte Braunstein wird in einem Entladeversuch getestet.

Die dazu hergestellte Elektrodenmasse besteht aus 20 % Mangandioxid (EMD-TRF), 75 % Graphit (Lonza KS75) und 5 % Polytetrafluorethylen (PTFE). Die Komponenten werden im Mörser homogenisiert und das PTFE-Bindemittel als ca. 63 %-ige wäßrige Suspension zugesetzt. Die erhaltene feuchte Mischung wird so auf ein Nickelnetz von 1 cm<sup>2</sup> Fläche aufpastiert, daß eine etwa 0.5 mm dicke Elektrode erhalten wird. Der Entladeversuch erfolgt in einer Modellzelle mit Platin-Gegenelektrode und Hg/HgO/KOH (9 mol/l)-Bezugselektrode. Als Elektrolyt dient eine wäßrige Kaliumhydroxid-Lösung (9 mol/l). Die spezifische Entladestromdichte beträgt 4 mA/g MnO<sub>2</sub>.

### Beispiel 9

5 Nach Herstellung einer  $\text{MnO}_2$ -Elektrode gemäß Beispiel 8 wird diese in einer Modellzelle mit einer spezifischen Entladestromdichte von 20 mA/g  $\text{MnO}_2$  entladen.

### Beispiel 10

10 Nach Herstellung einer  $\text{MnO}_2$ -Elektrode gemäß Beispiel 1 wird diese, keine Additive enthaltende Elektrode, in einer Modellzelle mit einer spezifischen Entladestromdichte von 20 mA/g  $\text{MnO}_2$  entladen.

### 15 Beispiel 11

In einer Kugelmühle werden 9.5 g Mangandioxid (EMD-TRF) und 0.5 g Glimmer (F-Glimmer, Fa. Merck KGaA) für die Dauer von acht Stunden miteinander vermahlen. Der so erhaltene physikalisch modifizierte Braunstein wird in einem Entladeversuch getestet.

20 Die dazu hergestellte Depolarisatormischung besteht aus 30 mg modifiziertem Mangandioxid, 150 mg Lonza Graphit KS75 und 10 mg PTFE-Pulver. Diese Mischung wird im Mörser homogenisiert und zwischen zwei Nickelnetzen bei einem Preßdruck von  $30 \text{ kN/cm}^2$  zu einer Elektrodentablette von 16 mm Durchmesser und ca. 1 mm Dicke verpreßt. Diese positive Elektrode wird zusammen mit einer Zinkelektrode als Gegenelektrode in eine Knopfzelle der Größe 2032 eingesetzt. Als Separatoren dienen je eine Lage Polypropylenvlies FS 2123WI (Fa. Freudenberg) und Celgard 2500 (Fa. Hoechst). Zusätzlich wird ein PVC-Wellseparator als Abstandshalter verwendet. Als Elektrolyt dient eine KOH-Lösung (9 mol/l).

30 Die spezifische Entladestromdichte beträgt 20 mA/g  $\text{MnO}_2$ .

35

## Beispiel 12

(Vergleichsmessung)

5 Es wird eine Depolarisatormischung aus 30 mg Mangandioxid (EMD-TRF), 150 mg Lonza Graphit KS75 und 10 mg PTFE-Pulver hergestellt. Diese Mischung wird im Mörser homogenisiert und zwischen zwei Nickelnetzen bei einem Preßdruck von  $30 \text{ kN/cm}^2$  zu einer Elektro-

10 dentablette von 16 mm Durchmesser und ca. 1 mm Dicke verpreßt. Diese positive Elektrode wird zusammen mit einer Zinkelektrode als Gegenelektrode in eine Knopfzelle der Größe 2032 eingesetzt. Als Separatoren dienen je eine Lage Polypropylenvlies FS 2123WI (Fa. Freudenberg) und Celgard 2500 (Fa. Hoechst). Zusätzlich wird ein PVC-Wellseparator als Abstandshalter verwendet. Als Elektrolyt

15 dient eine KOH-Lösung ( $9 \text{ mol/l}$ ).  
Die spezifische Entladestromdichte beträgt  $20 \text{ mA/g MnO}_2$ .

20 In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse der Entladeversuche dargestellt.

## Abbildung 1

25 Abbildung 1 zeigt das Entladeverhalten von zwei Elektroden, die gemäß Beispiel 8 hergestellt wurden, und einer Vergleichselektrode ohne Additiv gemäß Beispiel 1. Es ist jeweils das Elektrodenpotential über der entnommenen Ladungsmenge dargestellt. Die Entladung erfolgte mit einer spezifischen Stromdichte von  $4 \text{ mA/g MnO}_2$ .

30  
Abbildung 2

35 Abbildung 2 zeigt das Entladeverhalten von zwei Elektroden, die gemäß Beispiel 9 hergestellt wurden, und einer Vergleichselektrode ohne Additiv gemäß Beispiel 10. Dargestellt ist jeweils das Elektrodenpotential über der entnommenen Ladungsmenge. Die Entladung erfolgte mit einer spezifischen Stromdichte von  $20 \text{ mA/g MnO}_2$ .

**Abbildung 3**

5      **Abbildung 3 zeigt das Entladeverhalten von einer gemäß Beispiel 11  
hergestellten Elektrode und einer Vergleichselektrode gemäß Bei-  
spiel 12. Dargestellt ist die Zellspannung über der entnommenen La-  
dungsmenge. Die Entladung erfolgte mit einer spezifischen Strom-  
dichte von 20 mA/g MnO<sub>2</sub>.**

10

15

20

25

30

35

## PATENTANSPRÜCHE

1. Mangandioxidelektrode, enthaltend beschichtete oder unbeschichtete anorganische Partikel.
- 5 2. Mangandioxidelektrode gemäß Anspruch 1, enthaltend beschichtete oder unbeschichtete anorganische Partikel, wobei die Trägerpartikel aus einem Material ausgewählt aus der Gruppe Glimmer,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{ZnO}$  bestehen.
- 10 3. Mangandioxidelektrode nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß enthaltene Partikel Glimmerpartikel sind.
- 15 4. Mangandioxidelektrode nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß darin enthaltene Partikel ein- oder mehrfache Beschichtungen besitzen, bestehend aus dielektrischen Substanzen.
- 20 5. Mangandioxidelektrode nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß darin enthaltene Partikel ein- oder mehrfache Beschichtungen besitzen, bestehend aus ferro-, piezo- oder pyroelektrischen Substanzen.
- 25 6. Mangandioxidelektrode gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß darin enthaltene Partikel ein- oder mehrfache Beschichtungen, bestehend aus Titanaten, Stannaten, Zirkonaten, Wolframaten, Niobaten, Silikaten oder aus deren Mischungen besitzen, mit der Maßgabe, daß im Fall von mehrfachen Beschichtungen die einzelnen Schichten gleich oder unterschiedlich sein können.
- 30 7. Mangandioxidelektrode gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß darin enthaltene anorganische Partikel Beschichtungen bestehend aus Titandioxid in Anatas- oder Rutil-Modifikation besitzen.
- 35 8. Mangandioxidelektrode gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß darin enthaltene anor-

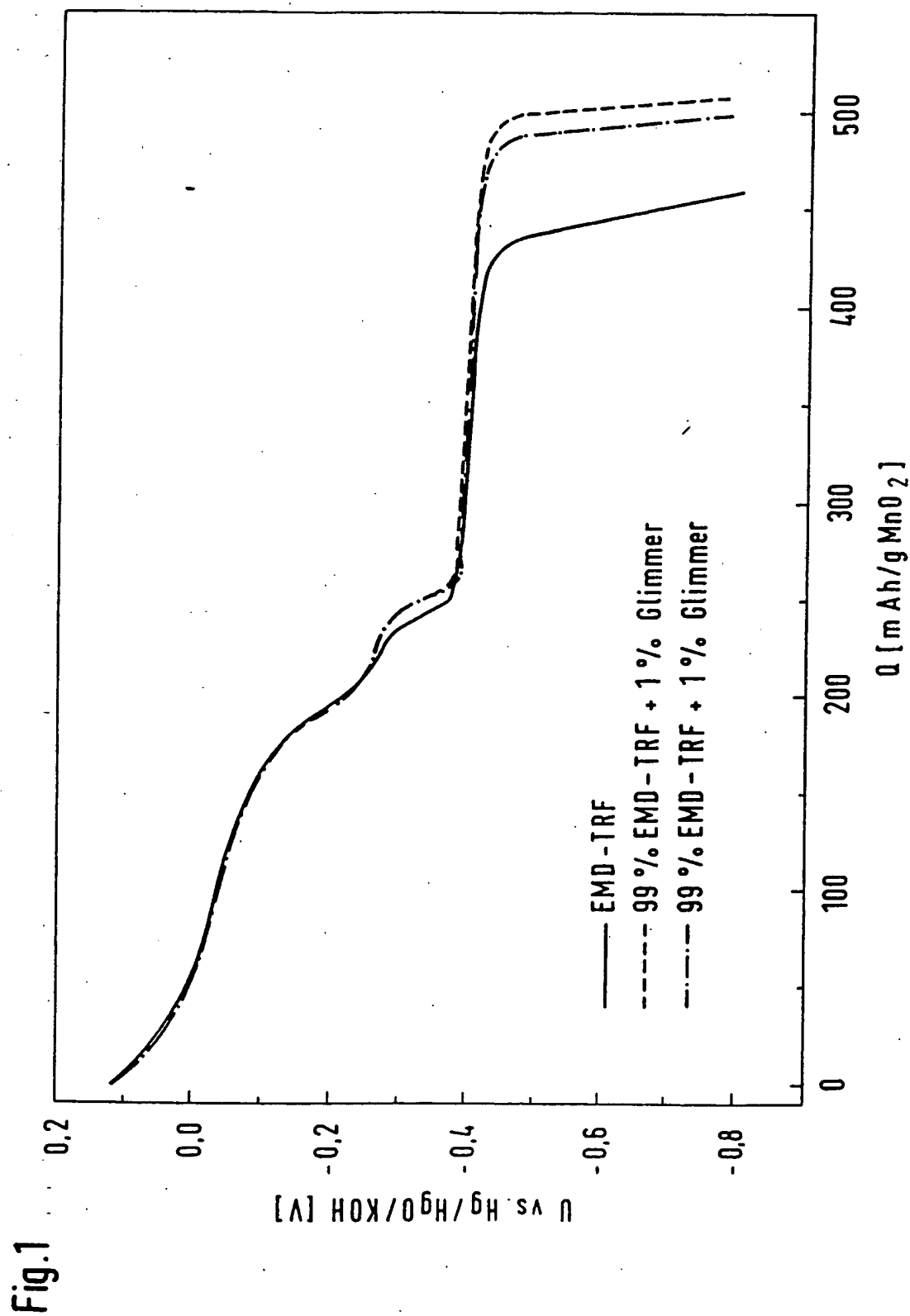
ganische Partikel Beschichtungen besitzen, bestehend aus Metalloxiden aus der Gruppe  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{NbO}$  oder deren Mischungen.

- 5 9. Mangandioxidelektrode gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Beschichtungen der darin enthaltenen Partikel durch Fremdionen dotiert sein können.
- 10 10. Mangandioxidelektrode gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß darin enthaltene beschichtete anorganische Partikel mindestens eine Beschichtung bestehend aus  $\text{SnO}_2$  besitzen, die durch Antimonionen dotiert ist.
- 15 11. Mangandioxidelektrode gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das darin enthaltene Mangandioxid in einer Kristallwasser-haltigen Struktur vorliegt.
- 20 12. Mangandioxidelektrode gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, enthaltend 0,01 bis 20 Gew.-% anorganischer beschichteter oder unbeschichteter Partikel bezogen auf die enthaltene Mangandioxidmenge.
- 25 13. Verfahren zur Herstellung von Mangandioxidelektroden gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß
- 30 a) das Mangandioxidpulver mit einem anorganischen Pulver, bestehend aus ein- oder mehrfach beschichteten oder unbeschichteten anorganischen Partikeln, homogenisiert,
- b) das Gemisch gegebenenfalls mit einem organischen oder anorganischen Bindemittel und einem Leitzusatz vermischt und
- 35 c) das erhaltene Produkt zu einer Elektrode konfektioniert wird.
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Mangandioxidpulver mit einem anorganischen Pulver, bestehend aus ein- oder mehrfach beschichteten oder unbeschichteten anorganischen Partikeln durch Vermahlen homogenisiert wird.

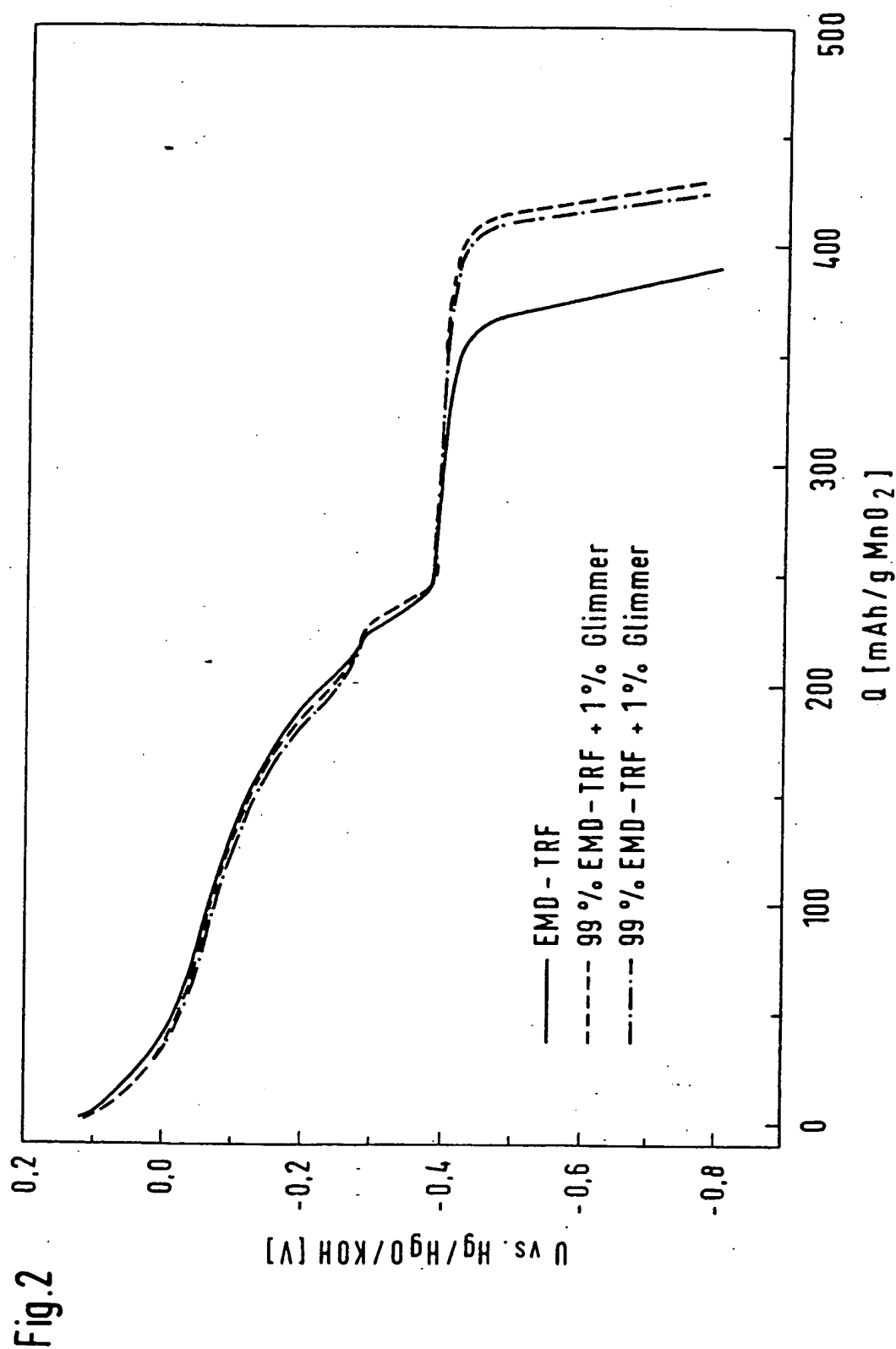
- 5
15. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das homogenisierte Pulvergemisch durch Verpressen, gegebenenfalls zwischen zwei Trägermaterialien, sowie gegebenenfalls durch Tempern zu einer Elektrode konfektioniert wird.
- 10
16. Verwendung von Mangandioxidelektroden gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von galvanischen Elementen.
- 15
17. Verwendung von Mangandioxidelektroden gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von elektrochemischen Zellen, worin Mangandioxidelektroden in Gegenwart von wäßrigen alkalischen Elektrolyten als Kathoden dienen, und als Anoden vorzugsweise Zinkelektroden eingesetzt werden
- 20
18. Verwendung von Mangandioxidelektroden gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von prismatischen und Rundzellen.
- 25
19. Verwendung von Mangandioxidelektroden gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von Knopfzellen.
- 30
- 35



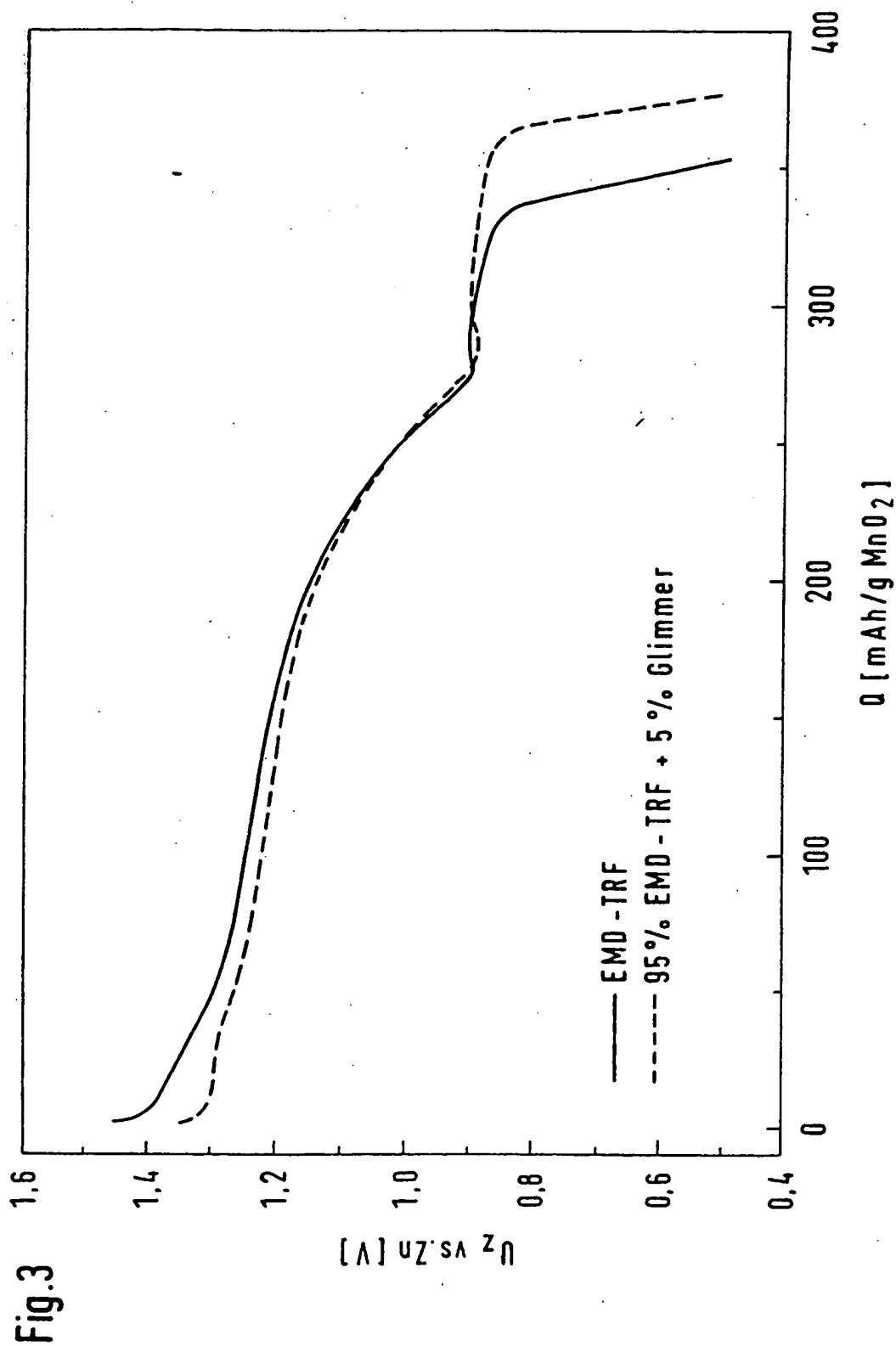
1/3



2/3



3/3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/05334

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 H01M4/62 H01M4/50 H01M6/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| P, X       | WO 97 13285 A (VOLTA IND SRL ; RIZZARDI FRANCESCO (IT)) 10 April 1997<br>see the whole document<br>---  | 1-4, 7, 8,<br>13, 16  |
| P, X       | EP 0 747 982 A (EVEREADY BATTERY INC) 11 December 1996<br>see claims 1-19<br>---  | 1, 2                  |
| X          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 006, -no. 173 (E-129), 7 September 1982<br>& JP 57 090872 A (HITACHI MAXELL LTD), 5 June 1982,<br>see abstract<br>--- | 1, 2                  |
| X          | FR 2 418 965 A (BEREC GROUP LTD) 28 September 1979<br>see claims 1-8<br>---   | 1                     |
| -/-        |   |                       |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 January 1998

Date of mailing of the international search report

27/01/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Battistig, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/05334

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | WO 92 17910 A (BATTERY TECHNOLOGIES INC)   | 1                     |
| A          | 15 October 1992<br>see claims 1-4<br>-----   | 2-19                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/05334

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9713285 A                              | 10-04-97            | IT FI950203 A              | 03-04-97            |
| EP 0747982 A                              | 11-12-96            | US 5599644 A               | 04-02-97            |
|   |                     | CA 2178423 A               | 08-12-96            |
|   |                     | JP 9106811 A               | 22-04-97            |
| FR 2418965 A                              | 28-09-79            | GB 1557754 A               | 12-12-79            |
|   |                     | BE 874581 A                | 02-07-79            |
|   |                     | CA 1122273 A               | 20-04-82            |
|   |                     | DE 2908052 A               | 13-09-79            |
|   |                     | DK 89879 A                 | 03-09-79            |
|   |                     | EG 13620 A                 | 31-03-82            |
|   |                     | HK 25080 A                 | 16-05-80            |
|   |                     | JP 54135322 A              | 20-10-79            |
|   |                     | NL 7901490 A               | 04-09-79            |
|   |                     | US 4221853 A               | 09-09-80            |
|   |                     | ZA 7900760 A               | 27-02-80            |
| WO 9217910 A                              | 15-10-92            | HU 211445 B                | 28-11-95            |
|   |                     | AU 1458592 A               | 02-11-92            |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05334

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 H01M4/62 H01M4/50 H01M6/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr.   |
|------------|--|----------------------|
| P,X        | WO 97 13285 A (VOLTA IND SRL ; RIZZARDI FRANCESCO (IT)) 10. April 1997<br>siehe das ganze Dokument<br>---  | 1-4, 7, 8,<br>13, 16 |
| P,X        | EP 0 747 982 A (EVEREADY BATTERY INC) 11. Dezember 1996<br>siehe Ansprüche 1-19<br>---   | 1, 2                 |
| X          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 173 (E-129), 7. September 1982<br>& JP 57 090872 A (HITACHI MAXELL LTD), 5. Juni 1982,<br>siehe Zusammenfassung<br>--- | 1, 2                 |
| X          | FR 2 418 965 A (BEREC GROUP LTD) 28. September 1979<br>siehe Ansprüche 1-8<br>---  | 1                    |
|            | -/-  |                      |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Januar 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/01/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Battistig, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05334

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | WO 92 17910 A (BATTERY TECHNOLOGIES INC.)  | 1                  |
| A          | 15. Oktober 1992<br>siehe Ansprüche 1-4  | 2-19               |



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

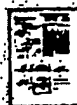
PCT/EP 97/05334

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 9713285 A                                       | 10-04-97                      | IT FI950203 A                     | 03-04-97                      |
| EP 0747982 A                                       | 11-12-96                      | US 5599644 A                      | 04-02-97                      |
|  |                               | CA 2178423 A                      | 08-12-96                      |
|  |                               | JP 9106811 A                      | 22-04-97                      |
| FR 2418965 A                                       | 28-09-79                      | GB 1557754 A                      | 12-12-79                      |
|  |                               | BE 874581 A                       | 02-07-79                      |
|  |                               | CA 1122273 A                      | 20-04-82                      |
|  |                               | DE 2908052 A                      | 13-09-79                      |
|  |                               | DK 89879 A                        | 03-09-79                      |
|  |                               | EG 13620 A                        | 31-03-82                      |
|  |                               | HK 25080 A                        | 16-05-80                      |
|  |                               | JP 54135322 A                     | 20-10-79                      |
|  |                               | NL 7901490 A                      | 04-09-79                      |
|  |                               | US 4221853 A                      | 09-09-80                      |
|  |                               | ZA 7900760 A                      | 27-02-80                      |
| WO 9217910 A                                       | 15-10-92                      | HU 211445 B                       | 28-11-95                      |
|  |                               | AU 1458592 A                      | 02-11-92                      |

# Intellectual Property Network

IPN Home | Search | Order | Shopping Cart | Login | Site Map | Help

Patent Planner



## WO9815987A1: MODIFIED ELECTRODE MATERIAL AND ITS USE

[View Images \(32 pages\)](#) | [View Cart](#)

Add to cart: [PDF \(300KB\)](#) | [JIFF](#) | [Fax](#) | [File History](#) | [More choices...](#)

WO World Intellectual Property Organization (WIPO)

A1 Publ. OF the Int. Appl. with Int. Search Report

**Inventors:** HILARIUS, Volker, Krankenhausstrasse 14b, D-64823 Groß-Umstadt, Germany  
 PFAFF, Gerhard, Trautenauer Strasse 41, D-64839 Münster, Germany  
 GLAUSCH, Ralf, Reuterallee 10, D-64297 Darmstadt, Germany  
 RAHNER, Dietmar, Paradiesstrasse 4, D-01217 Dresden, Germany  
 PLIETH, Waldfried, Zschonerblick 20, D-01462 Ockerwitz, Germany  
 KLOSS, Matthias, Volkarsdorfer Strasse 14, D-01129 Dresden, Germany

**Attorney:** MERCK PATENT GMBH, Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt, Germany



[News](#), [Profiles](#), [Stocks](#) and [More about this company](#)

**Publication Date:** April 16, 1998 / Sept. 29, 1997

**Application Number:** WO1997EP0005334

**IPC Class:** H01M 004/62; H01M 004/60; H01M 006/06

**Priority Number:** July 4, 1997 DE1997197286143

**Classifications:** AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, **European patent:** AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, **OAPl patent:** BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG, **ARIPO patent:** GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW, **Eurasian patent:** AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM

### [Show "de" Abstract]

The invention relates to novel manganese dioxide electrodes containing modified, electrochemically active manganese dioxide, a method for their production and their use in primary electrochemical cells. The manganese dioxide electrode contains coated or uncoated inorganic particles, in which the carrier particles consist of a material chosen from the group mica, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> and ZnO.

### [Show "fr" Abstract]

**Attorney:** MERCK PATENT GMBH;

**Foreign Patent:** none

(No patents reference this one)

- 1 -

Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung  
64271 Darmstadt

Modified electrode material and its use

- 2 -

### Modified electrode material and its use

The invention relates to novel manganese dioxide electrodes comprising modified, electrochemically active manganese dioxide, a method for producing said novel manganese dioxide electrodes, and also their use in primary electrochemical cells.

Typical constituents of an alkaline primary cell are a cathode consisting of manganese dioxide, an anode, preferably of zinc, an alkaline electrolyte and an electrolyte-permeable separator material.

The zinc electrode consists, as a rule, of large-area zinc powder and a gelling agent, for example carboxymethylcellulose, as stabilizer. Also known, however, are zinc powder electrodes pressed or sintered cold or hot with or without binder. In addition to amalgamated zinc anodes, mercury-free zinc anodes are being used to an increased extent.

The alkaline electrolyte generally consists of an aqueous potassium hydroxide solution. It may, however, also be solutions of other hydroxides, such as sodium hydroxide or lithium hydroxide solutions and also their mixtures.

The separator material situated between the electrodes has the purpose of electronically isolating the two electrodes.

An electrolyte comprising pyrolusite, a manganese dioxide having  $\gamma$ -structure, which has a very high electrochemical activity is frequently used as cathode material. To increase the electrical conductivity, carbon particles, soot particles or graphite particles are usually added to such manganese dioxide electrodes. Organic or inorganic additives are used as binders.

US-A-5 342 712 describes cell discharge times prolonged by 5 to 15% at high and at medium discharge currents as a result of adding titanium dioxide having anatase structure to the active mass of the manganese dioxide cathode. At the same time, such cells have a cell voltage which is increased by about 60 mV during

- 3 -

the discharge. At low discharge currents, however, a negative effect is exhibited. The mode of operation of the titanium dioxide of this structure is explained by an increased ion mobility in this material during the discharge and a reduction in the polarization associated therewith, which results in turn in a longer discharge time. This effect is not achieved, according to this publication, by adding titanium oxide having rutile structure.

10 US-A-5 532 085 describes the addition of  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  and combinations of these oxides to the manganese dioxide cathode. Under various discharge conditions, up to 10% longer discharge times were measured on primary cells as  
15 a result of these additives.

These known processes for prolonging the limited discharge time of primary electrochemical cells by adding titanium dioxide have, however, substantial disadvantages for large-scale industrial use. As already  
20 stated in connection with US-A-5 342 712, good cell characteristics can be achieved by adding anatase  $\text{TiO}_2$  only for high and medium discharge currents. At low discharge rates, this effect cannot be detected. Furthermore, the specified improvements can be achieved  
25 only by using high-purity titanium dioxide particles. The prolonged discharge times described in US-A-5 532 085 are not clearly comprehensible.

The object of the present invention was therefore to provide manganese dioxide electrodes whose  
30 use in galvanic cells, electrochemical cells, in particular in primary cells result in products having improved properties, in particular having prolonged discharge times and increased cell voltages during the discharge, and to be specific, both at high and at low  
35 discharge rates. It was also the object to provide an inexpensive, readily performed process for producing these modified manganese dioxide electrodes.

The object is achieved by manganese dioxide electrodes which comprise inorganic particles. These

- 4 -

particles may be either plain or coated inorganic particles. Suitable as plain inorganic particles are, in particular, mica particles. Surprisingly, it was found by experiments that by blending the manganese dioxide normally used as cathode material with commercially obtainable mica particles, a starting material is obtained for producing manganese dioxide electrodes from which cathodes can be produced which have considerably improved properties.

10 The present invention therefore relates also to a manganese dioxide electrode which contains mica.

In this connection, the generally known and commercially obtainable mica types can be used. In a particularly preferred embodiment of this invention, the mica is used in ground form, mica particles having certain particle sizes being present. Preferably, mica particles having a particle size of 5 - 50  $\mu\text{m}$  are used. Obtainable commercially, for example, are various micas of certain particle sizes, such as, for example, the F-mica (Merck KGaA, Darmstadt) having a particle size of 5 - 25  $\mu\text{m}$ , the M-mica (Merck KGaA, Darmstadt) having a particle size of < 15  $\mu\text{m}$  or also the N-mica (Merck KGaA, Darmstadt) having a particle size of 10 - 50  $\mu\text{m}$ . It goes without saying, however, that micas can also be used which have not been previously subjected to a specific treatment.

The coated particles can be those whose support particles consist of a material selected from the group consisting of mica,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{ZnO}$ . Single or multiple coatings of said particles can be built up of dielectric and, in particular, of ferroelectric, piezoelectric or pyroelectric substances. Such coatings may consist of titanates, stannates, tungstates, niobates or zirconates; in addition, however, silicate coatings are also possible, depending on the type of basic particle selected. Particles having coatings consisting of mixtures of said substances are also suitable. Suitable inorganic particles may also have coatings consisting of metal oxides from the group

- 5 -

consisting of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  or  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and mixtures of the latter. The single coatings consisting per se of one substance may be doped with foreign ions, such as, for example,  $\text{SnO}_2$  coatings doped with foreign ions.

The manganese dioxide used as basic material can be present in a structure comprising water of crystallization.

The abovementioned object is achieved, in particular, by manganese dioxide electrodes which comprise coated inorganic particles in an amount of 0.01 to 20% by weight, relative to the amount of manganese dioxide comprised in the electrode.

The manganese dioxide electrodes are produced by

- a) homogenizing the manganese dioxide powder with an inorganic powder consisting of plain or singly or multiply coated inorganic particles,
- b) optionally blending the mixture with an organic or inorganic binder and a conductive additive (preferably graphite), and
- c) making the product obtained into an electrode.

The invention likewise relates to this production process.

Manganese dioxide electrodes according to the invention can be used to produce galvanic cells, electrochemical cells, primary batteries and in the latter case, 8 button-cell batteries, in particular.

Surprisingly, it was found by experiments that, as a result of blending the manganese dioxide conventionally used as cathode material with inorganic coated particles, so-called pearlescent pigments, obtainable commercially, a starting material is obtained for the production of manganese dioxide electrodes from which cathodes can be produced which have substantially improved properties. These pigments are inorganic particles which may be coated with a very wide variety of substances.

The experiments performed have shown that cathodes having prolonged discharge times are obtained

- 6 -

by adding plain inorganic particles, such as, for example, mica, or inorganic coated particles if such inorganic particles are added in the form of mica or of coated mica particles,  $\text{SiO}_2$  particles,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles,  $\text{ZrO}_2$  particles or coated  $\text{ZnO}$  particles to the manganese dioxide in an amount of 0.01 to 20% by weight, relative to the amount of manganese dioxide. The amount added in each case depends on the intended use of the manganese dioxide electrodes produced. Whereas the addition of even minor amounts of about 0.01% by weight of the abovementioned particles exerts an appreciable effect on the discharge times of commercial batteries, additions of up to 20% by weight to cathode materials of button-cell batteries may be expedient.

The modification of the cathode material with plain inorganic particles, such as mica, achieves a marked increase in the capacity of the electrochemical cell compared with commercially available zinc/manganese oxide batteries whose cathodes are unmodified.

In particular, the modification with inorganic coated particles achieves an increase in the capacity of the electrochemical cell of 10 to 30% compared with commercially available zinc/manganese oxide batteries whose cathodes are unmodified. An increase in capacity of 30% can be achieved, in particular, by adding 20% by weight of inorganic coated particles to the manganese dioxide used.

Accordingly, it may be expedient to vary the amount of particles added depending on the type of particles and the use of the electrodes.

Plain inorganic particles which have proved useful for modifying the manganese dioxide used for producing electrodes are commercially available mica particles, which have already been described above.

Commercially available, coated inorganic particles comprising mica as support material have proved particularly suitable for modifying the manganese dioxide used to produce electrodes. Such materials are:



- 7 -

- mica coated with titanium dioxide in anatase or rutile modification
- mica coated with  $\text{SiO}_2$  and/or  $\text{SnO}_2$  and/or  $\text{TiO}_2$ ,
- mica coated with alkaline-earth titanates, alkali-metal titanates (Mg, Ca, Sr, Ba titanates) and/or lead titanate
- mica coated with stannates, tungstates, niobates or zirconates
- mica coated with metal oxides ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  or  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )
- mica coated with  $\text{ZrO}_2$
- mica coated with mixtures of said oxides and titanates.

Also suitable, however, for the modification are those inorganic particles which are coated in the same way and in which  $\text{SiO}_2$  particles,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles,  $\text{ZrO}_2$  particles serve as support material. Good effects are achieved with the aid of particulate materials whose support materials can already be polarized per se, which is not, however, a requirement since improved capacities are also measured with materials whose support particles do not have these properties. It has proved particularly advantageous, however, if the coatings consist of dielectric substances, in particular of ferroelectric, piezoelectric or pyroelectric substances, such as, for example, titanates, stannates, zirconates, tungstates, niobates or others.

Surprisingly, it was found in experiments that the use of particles according to the invention having titanium dioxide coatings results, in contrast to that in US-A-5 342 712, in an appreciable increase in the capacity of the experimental cell, regardless of whether the coating has an anatase structure or a rutile structure. It has also been found that the advantageous result is achieved without high-purity starting substances being used for the modification. Equally good results are achieved if particles whose surfaces are coated with metal oxides from the group consisting of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,

- 8 -

WO<sub>3</sub>, NbO or with mixtures of said metal oxides are used to modify the electrode material. Surprisingly good capacity increases are achieved by adding particles whose surface coatings are doped with foreign ions, such as, for example, SnO<sub>2</sub> coatings doped with antimony.

To produce the actual cathode material, the manganese dioxide powder is blended with the desired amount of particulate powder and homogenized in a manner known to the person skilled in the art. The homogenization can be performed by grinding in ball mills or attrition mills. In the experiments performed, grinding with ball mills for about eight hours and longer has proved beneficial. The product homogenized in this way can then be blended with further additives, such as, for example, with organic or inorganic binders and conductivity additives. PTFE, latex and other binders known to the person skilled in the art for this purpose can be added as organic binders. Portland cement may serve as inorganic binder. Particularly suitable is PTFE. Suitable conductivity additives are soot, graphite, steel wool and other conductive fibres. Particularly good results were achieved by adding soot and graphite in an amount of 4 - 10, in particular of about 5% by weight, relative to the total amount.

The powder blended with all the additives is then made into electrodes in a manner known per se. This can be done by pressing at very high pressure between wire fabrics consisting of an inert material, such as, for example, nickel. Optionally, this can be followed by a treatment at elevated temperature, a so-called annealing.

Electrodes produced in this way can be used in a known manner to produce primary galvanic cells in which a zinc electrode conventionally serves as counter-electrode in the presence of an alkaline electrolyte. Other designs of suitable galvanic cells are, however, also possible. Thus, the viscosity of the per se aqueous electrolyte can be increased by various additives, such as, for example, gelling agents, silica gel or others. A

- 9 -

suitable polymer fabric or polymer nonwoven material can be provided as separating material between the electrodes and a spacer can be inserted if this should be necessary. Materials consisting of PVA, polypropylene or other inert polymers may serve as polymer nonwoven materials. Spacers such as those known from commercially obtainable batteries can have a corrugated form or consist, for example, of PVC.

For experimental purposes, electrodes were produced from the manganese dioxide mixtures according to the invention by adding, after the grinding, a conductivity additive and a binder in each case. The mixture thus obtained was pressed between two nickel-wire gauzes to form cathodes.

Examples are given below for the purpose of illustration and for the easier understanding of the present invention which do not serve, however, to restrict the actual invention.

## Examples

### Example 1

#### Production of a comparison electrode

To produce a manganese dioxide electrode, 30 mg of manganese dioxide (EMD-TRF\*), 150 mg of graphite (Lonza KS 75) and 10 mg of PTFE powder are homogenized in a mortar. The powder mixture obtained is pressed between two nickel gauzes using a pressure of 30 kN/cm<sup>2</sup> to produce an electrode tablet having a diameter of 16 mm and a thickness of 1.2 mm. This manganese dioxide electrode is fitted together with a zinc counterelectrode into a button cell of the size 2032. One layer each of propylene nonwoven fabric FS 2123 NI (supplied by Freudenberg) and Celgard 2500 (supplied by Hoechst) serve as separators. In addition, a PVC corrugated separator is used as spacer. KOH (9 mol/l) serves as electrolyte. The cell is discharged at a specific discharge current density of 20 mA/g. of MnO<sub>2</sub>.

-10-

## Example 2

9.0 g of manganese dioxide (EMD-TRF) and 1.0 g of a mica coated with tin dioxide and titanium dioxide, the latter being crystallized in a rutile structure, are ground together in a ball mill for eight hours. The modified pyrolusite thus obtained is tested in a discharge experiment.

For this purpose, a depolarizer mixture is produced from:

- 33.4 mg of modified manganese dioxide
- 150 mg of graphite (Lonza KS 75)
- 10 mg of PTFE powder.

This mixture is homogenized in a mortar and pressed between two nickel gauzes with a compression force of 30 kN/cm<sup>2</sup> to form an electrode tablet having a diameter of 16 mm and a thickness of approximately 1.2 mm. The total content of modified mica in the positive electrode is 1.7%, relative to the mass. This electrode is used, together with a zinc electrode, as counterelectrode in a button cell of size 2032. One layer each of propylene nonwoven material FS 2123 (supplied by Freudenberg) and Celgard 2500 (supplied by Hoechst) serve as separators. In addition, a PVC corrugated separator is used as spacer. A KOH solution (9 mol/l) serves as electrolyte.

The specific discharge current density is 20 mA/g of MnO<sub>2</sub>.

## Example 3

9.0 g of manganese dioxide (EMD-TRF) and 1.0 g of mica which is multiply coated with titanium dioxide, silicon dioxide and antimony-doped tin oxide (Minatex 30 CM, supplied by Merck, Darmstadt) are ground together in a ball mill for 8 hours. The modified manganese dioxide thus obtained is tested in a cycling experiment.

For this purpose, a depolarizer mixture is produced from:

- 33.4 mg of modified manganese dioxide
- 150.0 mg of graphite (Lonza KS 75)

-11-

10.0 mg of PTFE powder.

This mixture is homogenized in a mortar and pressed between two nickel gauzes at a compression pressure of  $30 \text{ kN/cm}^2$  to produce an electrode tablet having a diameter of 16 mm and a thickness of approximately 1.2 mm. The total content of modified mica in the positive electrode is 1.7%, relative to the mass. This electrode is used, together with a cadmium electrode, as counterelectrode in a button cell of size 2032. One layer each of propylene nonwoven material FS 2123 WI (supplied by Freudenberg) and Celgard 2500 (supplied by Hoechst) serve as separators. In addition, a PVC corrugated separator is used as spacer. A KOH solution (9 mol/l) serves as electrolyte. The specific discharge current density is 20 mA/g of  $\text{MnO}_2$ .

#### Example 4

Analogously to Example 2 however, a mica coated with titanium dioxide with anatase structure was used to modify the manganese dioxide.

Table 1: Results of the discharge experiments as a function of the final discharge voltage

| Experiment No. | Discharge time [h] |       |       |
|----------------|--------------------|-------|-------|
|                | 1.0 V              | 0.9 V | 0.8 V |
| 1              | 9.5                | 11.8  | 12.8  |
| 2              | 11.7               | 13.2  | 15.7  |
| 3              | 10.2               | 12.4  | 13.7  |
| 4              | 10.9               | 13.4  | 16.4  |

25

As a result of adding titanium-dioxide-coated support materials to the manganese dioxide active mass, the discharge time as a function of the final discharge voltage has been prolonged by 7 to 23% compared with the comparison cell.

30

-12-

Table 2: Discharge experiments with a discharge current density of 100 mA/g of  $\text{MnO}_2$

| Experiment No. | Discharge time [h] |       |       |
|----------------|--------------------|-------|-------|
|                | 1.0 V              | 0.9 V | 0.8 V |
| 1              | 2.03               | 2.14  | 2.24  |
| 2              | -                  | -     | -     |
| 3              | 2.07               | 2.20  | 2.24  |
| 4              | 2.10               | 2.24  | 3.05  |

##### 5 Examples 5 to 7:

An alkaline round cell is produced by a standard technology such as is conventional in the mass production of these batteries. As an example, the following sizes are selected: size "C" or IEC LR 14 and size "AA" or IEC LR 6. The following are used to produce these batteries:

- a conventional mercury-free zinc electrode as anode (< 50 ppm of Hg) (gel electrode) produced from mercury-free zinc powder and polyacrylate
  - a KOH electrolyte solution (7 to 9 molar) with standard production additives
  - a conventional electrolyte-permeable separator diaphragm (same material as in Example 1)
  - and a manganese dioxide electrode consisting of 90% electrolytically produced manganese dioxide (EMD), 3% graphite powder and 2% PTFE as binder. To produce this electrode, the powdered starting materials are mixed, granulated and pressed to form a hollow-cylindrical cathode moulded body. Said moulded body is assembled, together with the other components, to form a cell. In this connection, the dimensions of the cathode moulded bodies are, for size AA:
- height 11 mm
  - wall thickness 2.2 mm
  - external diameter 12.2 mm

-13-

of which 4 moulded bodies are inserted in suitably dimensioned nickel-plated steel containers.

To produce cells of size "C", suitable cathode moulded bodies are produced which have the dimensions:

5 height 11 mm

wall thickness 3.8 mm

external diameter 24 mm,

of which 4 moulded bodies are fitted per cell.

10 Example 5: (reference)

The cell is assembled as described above.

Example 6:

15 The manganese dioxide electrode of the cell comprises, in addition to the constituents already described, also a) 0.1 or b) 0.2 or c) 0.5% of a mica powder coated with titanium dioxide having anatase structure.

20 Example 7:

The manganese dioxide electrode comprises, in addition to the components described in Example 5, also a) 0.1 or b) 0.2 or c) 0.5% of a mica powder coated with  $\text{SnO}_2$  and titanium dioxide with rutile modification.

25 The freshly produced cells are measured in accordance with IEC and ANSI standard conditions.

-14-

Table 3

| Example No. | Additive   | Size | Measure-<br>ment con-<br>ditions    | Battery<br>capacity<br>achieved |
|-------------|--|------|-------------------------------------|---------------------------------|
| 5           |  | AA   | 3.9 $\Omega$ cont.<br>(0.75V)       | 1.77 Ah                         |
| 6a          | 0.2% mica,<br>coated with<br>TiO <sub>2</sub> with<br>anatase struc-<br>ture | AA   | 3.9 $\Omega$ cont.<br>(0.75V)       | 1.87 Ah                         |
| 7a          | 0.2% mica,<br>coated with<br>TiO <sub>2</sub> with<br>rutile struc-<br>ture  | AA   | 3.9 $\Omega$ cont.<br>(0.75V)       | 1.80 Ah                         |
| 5           |  | AA   | 1.8 $\Omega$<br>15s pulse<br>(0.9V) | 560<br>pulses                   |
| 6a'         | 0.2% mica,<br>coated with<br>TiO <sub>2</sub> with<br>anatase struc-<br>ture | AA   | 1.8 $\Omega$<br>15s pulse<br>(0.9V) | 597<br>pulses                   |
| 7a'         | 0.2% mica,<br>coated with<br>TiO <sub>2</sub> with<br>rutile struc-<br>ture  | AA   | 1.8 $\Omega$<br>15s pulse<br>(0.9V) | 582<br>pulses                   |



-15-

Table 3 continued:

| Example No. | Additive   | Size | Measurement conditions     | Battery capacity achieved |
|-------------|--|------|----------------------------|---------------------------|
| 5           |  | C    | 2 $\Omega$ cont.<br>(0.9V) | 8.30 Ah                   |
| 6b          | 0.1% mica, coated with TiO <sub>2</sub> with anatase structure | C    | 2 $\Omega$ cont.<br>(0.9V) | 8.82 Ah                   |
| 7b          | 0.1% mica, coated with TiO <sub>2</sub> with rutile structure  | C    | 2 $\Omega$ cont.<br>(0.9V) | 8.66 Ah                   |
| 5           |  | C    | 2 $\Omega$ cont.<br>(0.9V) | 8.30 Ah                   |
| 6c          | 0.5% mica, coated with TiO <sub>2</sub> with anatase structure | C    | 2 $\Omega$ cont.<br>(0.9V) | 8.49 Ah                   |
| 7c          | 0.5% mica, coated with TiO <sub>2</sub> with rutile structure  | C    | 2 $\Omega$ cont.<br>(0.9V) | 8.45 Ah                   |

## Example 8

5 9.9 g of manganese dioxide (EMD-TRF) and 0.1 g of mica (F-mica supplied by Merck KGaA) are ground together in a ball mill for eight hours. The modified pyrolusite thus obtained is tested in a discharge experiment.

-16-

The electrode mass produced for this purpose is composed of 20% manganese dioxide (EMD-TRF), 75% graphite (Lonza KS75) and 5% polytetrafluoroethylene (PTFE). The components are homogenized in mortar and the PTFE binder is added as an approximately 63%-strength aqueous suspension. The moist mixture obtained is pasted onto a nickel gauze having an area of  $1 \text{ cm}^2$  so that an approximately 0.5 mm thick electrode is obtained. The discharge experiment is carried out in a model cell having a platinum counterelectrode and  $\text{Hg/HgO/KOH}$  (9 mol/l) reference electrode. An aqueous potassium hydroxide solution (9 mol/l) serves as electrolyte. The specific discharge current density is 4 mA/g of  $\text{MnO}_2$ .

## 15 Example 9

After producing an  $\text{MnO}_2$  electrode in accordance with Example 8, the latter is discharged in a model cell at a specific discharge current density of 20 mA/g of  $\text{MnO}_2$ .

20

## Example 10

After producing an  $\text{MnO}_2$  electrode in accordance with Example 1, said electrode, which does not contain any additives, is discharged in a model cell at a specific discharge current density of 20 mA/g of  $\text{MnO}_2$ .

25

## Example 11

9.5 g of manganese dioxide (EMD-TRF) and 0.5 g of mica (F-mica supplied by Merck KGaA) are ground together in a ball mill for eight hours. The physically modified pyrolusite thus obtained is tested in a discharge experiment.

The depolarizer mixture produced for this purpose is composed of 30 mg of modified manganese dioxide, 150 mg of Lonza graphite KS75 and 10 mg of PTFE powder. This mixture is homogenized in a mortar and pressed between two nickel gauzes with a compression force of  $30 \text{ kN/cm}^2$  to form an electrode tablet having a diameter of 16 mm and a thickness of approximately 1 mm.

35

-17-

This positive electrode is used, together with a zinc electrode, as counterelectrode in a button cell of size 2032. One layer each of polypropylene nonwoven fabric FS 2123WI (supplied by Freudenberg) and Celgard 2500 (supplied by Hoechst) serve as separators. In addition, a PVC corrugated separator is used as spacer. A KOH solution (9 mol/l) serves as electrolyte. The specific discharge current density is 20 mA/g of  $\text{MnO}_2$ .

10

## Example 12

(Comparison measurement)

A depolarizer mixture is produced from 30 mg of manganese dioxide (EMD-TRF), 150 mg of Lonza graphite KS75 and 10 mg of PTFE powder. This mixture is homogenized in a mortar and pressed between two nickel gauzes with a compression force of 30 kN/cm<sup>2</sup> to form an electrode tablet having a diameter of 16 mm and a thickness of approximately 1 mm. This positive electrode is used, together with a zinc electrode, as counterelectrode in a button cell of size 2032. One layer each of polypropylene nonwoven fabric FS 2123WI (supplied by Freudenberg) and Celgard 2500 (supplied by Hoechst) serve as separators. In addition, a PVC corrugated separator is used as spacer. A KOH solution (9 mol/l) serves as electrolyte. The specific discharge current density is 20 mA/g of  $\text{MnO}_2$ .

30

The results of the discharge experiments are shown in the figures below.

## Figure 1

Figure 1 shows the discharge behaviour of two electrodes which were produced in accordance with Example 8 and of a comparison electrode without additive in accordance with Example 1. In each case, the electrode potential is shown against the amount of

35

-18-

charge drawn. The discharge took place at a specific current density of 4 mA/g of  $\text{MnO}_2$ .

#### Figure 2

- 5        Figure 2 shows the discharge behaviour of two electrodes which were produced in accordance with Example 9 and of a comparison electrode without additive in accordance with Example 10. Shown in each case is the electrode potential against the amount of charge drawn.
- 10      The discharge took place at a specific current density of 20 mA/g of  $\text{MnO}_2$ .

#### Figure 3

- 15        Figure 3 shows the discharge behaviour of an electrode produced in accordance with Example 11 and of a comparison electrode in accordance with Example 12. The cell voltage is shown against the amount of charge drawn. The discharge took place at a specific current density of 20 mA/g of  $\text{MnO}_2$ .

-19-

## PATENT CLAIMS

1. Manganese dioxide electrode comprising coated or uncoated inorganic particles.
2. Manganese dioxide electrode according to Claim 1 comprising coated or uncoated inorganic particles, the support particle consisting of a material selected from the group consisting of mica,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , and  $\text{ZnO}$ .
3. Manganese dioxide electrode according to at least one of Claims 1 and 2, characterized in that particles comprised are mica particles.
4. Manganese dioxide electrode according to at least one of Claims 1 and 2, characterized in that particles comprised therein have single or multiple coatings consisting of dielectric substances.
5. Manganese dioxide electrode according to at least one of Claims 1 and 2, characterized in that particles comprised therein have single or multiple coatings consisting of ferroelectric, piezoelectric or pyroelectric substances.
6. Manganese dioxide electrode according to one or more of Claims 1 to 5, characterized in that particles comprised therein have single or multiple coatings consisting of titanates, stannates, zirconates, tungstates, niobates, silicates or of mixtures thereof, with the proviso that in the case of multiple coatings, the individual layers can be identical or different.
7. Manganese dioxide electrode according to one or more of Claims 1 to 6, characterized in that inorganic particles comprised therein have coatings consisting of titanium dioxide with anatase or rutile modification.
8. Manganese dioxide electrode according to one or more of Claims 1 to 7, characterized in that inorganic particles comprised therein have coatings consisting of metal oxides from the group consisting of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{NbO}$  or mixtures thereof.
9. Manganese dioxide electrode according to one or more of Claims 1 to 8, characterized in that coatings of

-20-

the particles comprised therein may be doped with foreign ions.

10. Manganese dioxide electrode according to one or more of Claims 1 to 9, characterized in that coated  
5 inorganic particles comprised therein have at least one coating consisting of  $\text{SnO}_2$  which is doped with antimony ions.

11. Manganese dioxide electrode according to one or more of Claims 1 to 10, characterized in that manganese  
10 dioxide comprised therein is present in a structure comprising water of crystallization.

12. Manganese dioxide electrode according to one or more of Claims 1 to 11, comprising 0.01 to 20% by weight  
15 of inorganic coated or uncoated particles, relative to the amount of manganese dioxide comprised.

13. Process for producing manganese dioxide electrodes according to one or more of Claims 1 to 12, characterized in that

- 20 a) the manganese dioxide powder is homogenized with an inorganic powder consisting of singly or multiply coated or uncoated inorganic particles,  
b) the mixture is optionally blended with an organic or inorganic binder and a conductive additive and  
25 c) the product obtained is made into an electrode.

14. Process according to Claim 13, characterized in that the manganese dioxide powder is homogenized with an inorganic powder consisting of singly or multiply coated or uncoated inorganic particles by grinding.

30 15. Process according to Claim 13, characterized in that the homogenized powder mixture is made into an electrode by pressing, optionally between two support materials, and also optionally by annealing.

16. Use of manganese dioxide electrodes according to  
35 one or more of Claims 1 to 12 for producing galvanic cells.

17. Use of manganese dioxide electrodes according to one or more of Claims 1 to 12 for producing electro-chemical cells in which manganese dioxide electrodes

-21-

serve as cathodes in the presence of aqueous alkaline electrolytes and zinc electrodes are preferably used as anodes.

18. Use of manganese dioxide electrodes according to one or more of Claims 1 to 12 for producing prismatic and round cells.

19. Use of manganese dioxide electrodes according to one or more of Claims 1 to 12 for producing button-cell batteries.

10

Figure 1

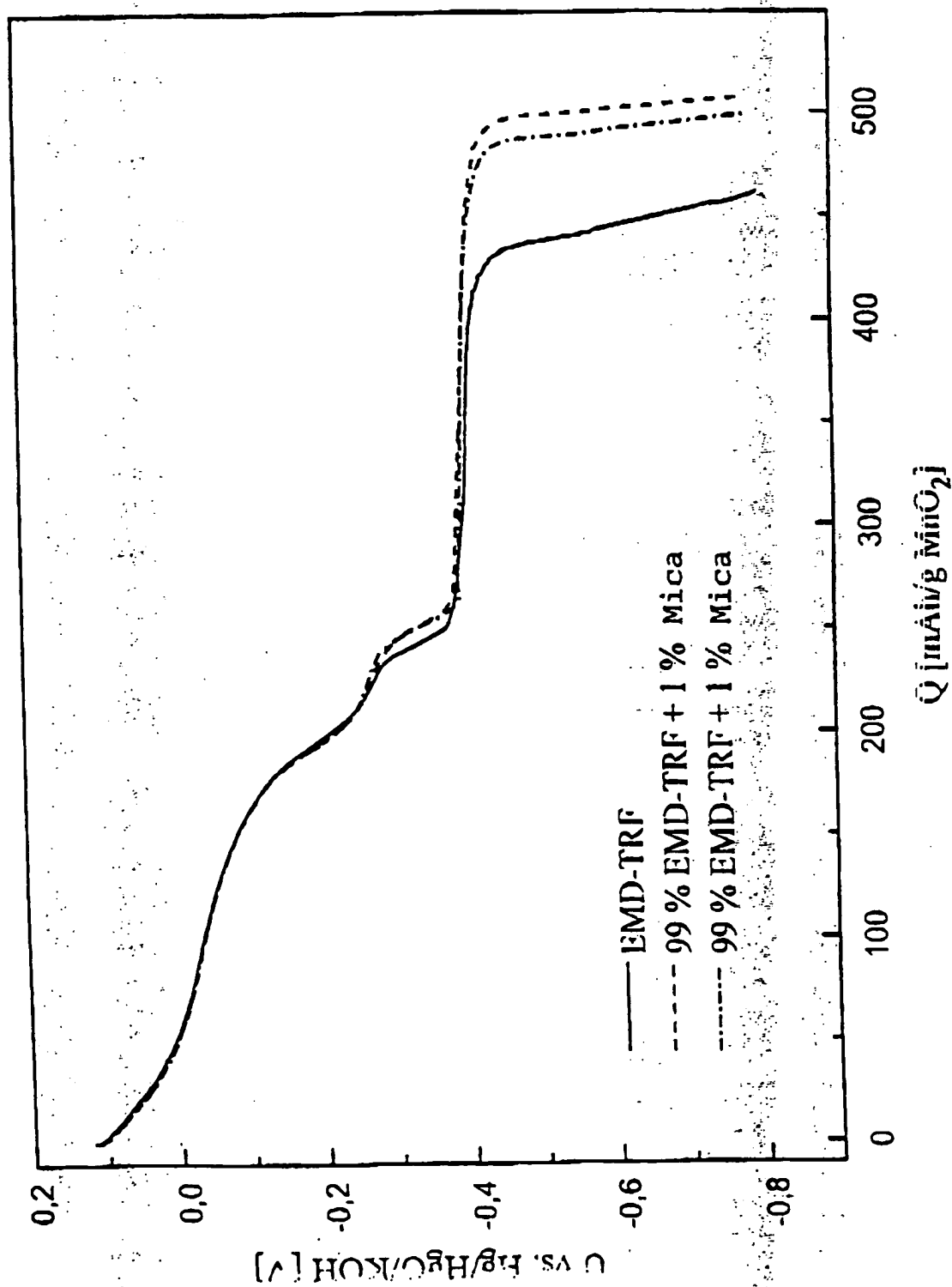




Figure 2

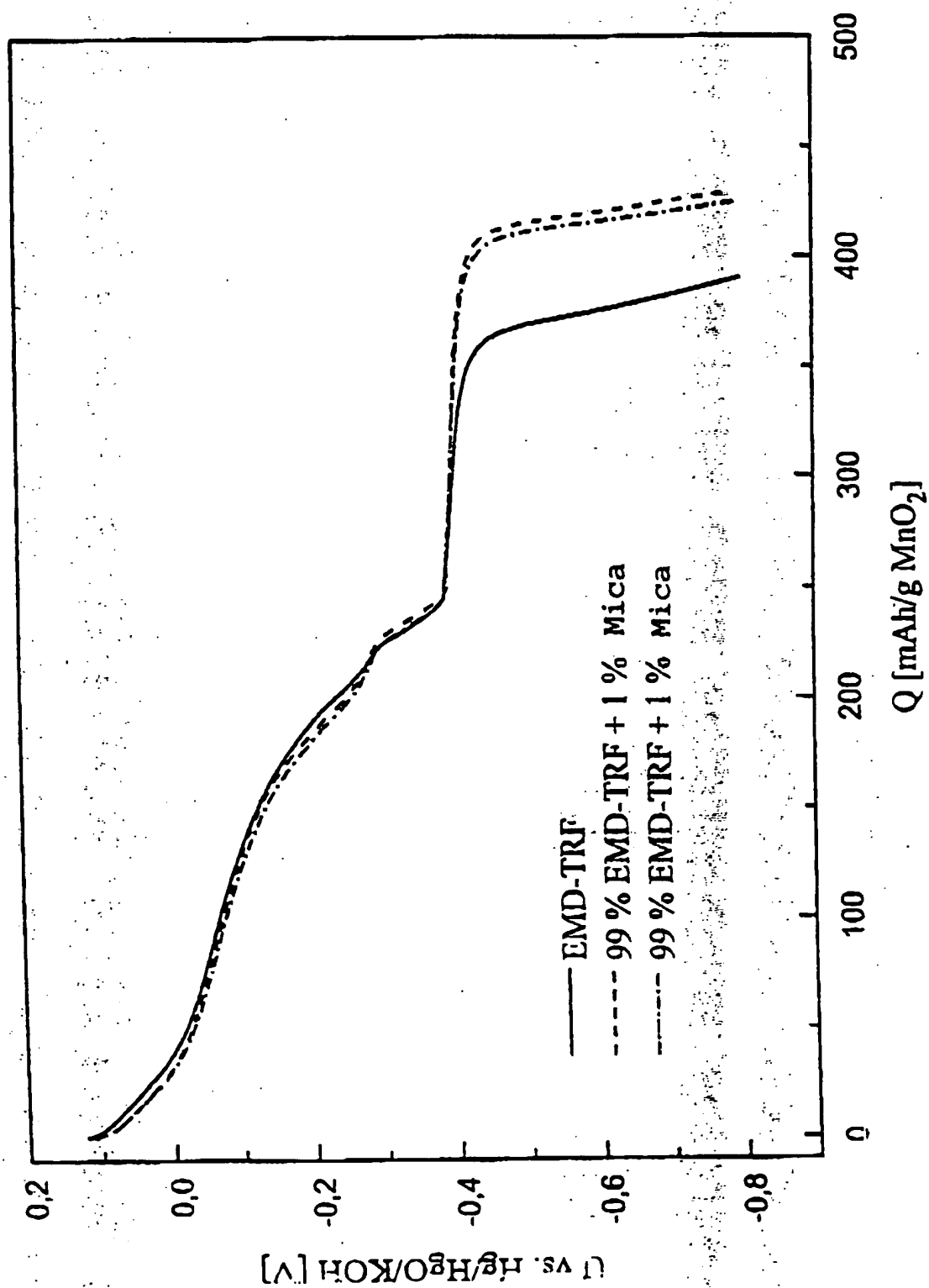


Figure 3

